



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0040461
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 06월 21일
Date of Application JUN 21, 2003

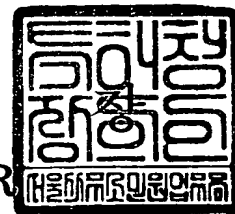
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 10 월 28 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.10.06
【제출인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0040461
【출원일자】	2003.06.21
【발명의 명칭】	화학적 자기조립 방법을 이용한 탄소나노튜브 적층 및 패턴 형성 방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-2003-0222078-97
【접수일자】	2003.06.21
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인 김학제 (인) 대리인 문혜정 (인)

1020030040461

출력 일자: 2003/11/3

【수수료】

【보정료】 0 원

【추가심사청구료】 0 원

【기타 수수료】 0 원

【합계】 0 원

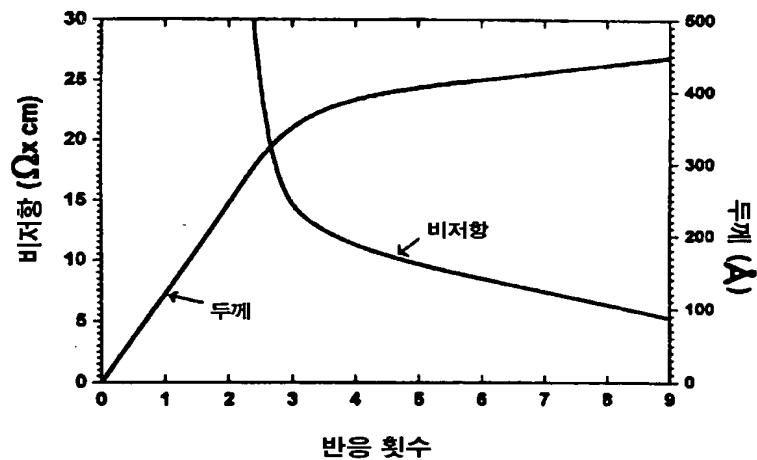


【보정대상항목】 도 6

【보정방법】 정정

【보정내용】

【도 6】



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.06.21
【발명의 명칭】	화학적 자기조립 방법을 이용한 탄소나노튜브 적층 및 패턴 형성 방법
【발명의 영문명칭】	Layering and Patterning Method for Carbon Nanotubes Using Chemical Self Assembly
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정명섭
【성명의 영문표기】	JUNG, Myung Sup
【주민등록번호】	670922-1120418
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 111-606
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박종진
【성명의 영문표기】	PARK, Jong Jin
【주민등록번호】	631015-1005821
【우편번호】	471-837
【주소】	경기도 구리시 인창동 665-1 삼보아파트 309-703
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 정성욱
 【성명의 영문표기】 JUNG, Sung Ouk
 【주민등록번호】 710614-1064110
 【우편번호】 442-739
 【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을주공1단지 106-1101
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 서승주
 【성명의 영문표기】 SEO, Seung Joo
 【주민등록번호】 650216-1030614
 【우편번호】 449-915
 【주소】 경기도 용인시 구성면 언남리 언동마을 104동 1102호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 구본원
 【성명의 영문표기】 K00, Bon Won
 【주민등록번호】 670206-1109115
 【우편번호】 442-706
 【주소】 경기도 수원시 팔달구 망포동 동수원엘지빌리지 106동 903호
 【국적】 KR

【우선권주장】

【출원국명】 KR
 【출원종류】 특허
 【출원번호】 10-2002-0065647
 【출원일자】 2002.10.26
 【증명서류】 미첨부

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
 김학제 (인) 대리인
 문혜정 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원
 【가산출원료】 14 면 14,000 원

【우선권주장료】	1	건	26,000	원
【심사청구료】	0	항	0	원
【합계】			69,000	원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통			

【요약서】**【요약】**

본 발명은 표면 처리된 기재 위에 포토리소그래피 방법으로 패턴을 형성하고, 그 위에 화학적 자기조립 방법으로 탄소나노튜브를 단층 및 다층으로 적층하여 탄소나노튜브의 패턴을 형성하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 의하면 유리, 실리콘웨이퍼 및 플라스틱 등의 기재 상에 패턴화된 탄소나노튜브의 단층 및 다층막을 용이하게 형성할 수 있어서 태양전지, 배터리와 같은 에너지 저장체, 평판디스플레이, 트랜지스터, 화학 센서, 바이오 센서, 반도체 소자 등의 공정에서 전도성이 우수한 탄소나노튜브의 패턴화된 막을 제공하는데 응용할 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

탄소나노튜브, 포토리소그래피, 광산발생제, 패턴, 단층막, 다층막

【명세서】**【발명의 명칭】**

화학적 자기조립 방법을 이용한 탄소나노튜브 적층 및 패턴 형성 방법 {Layering and Patterning Method for Carbon Nanotubes Using Chemical Self Assembly}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 4에서 탄소나노튜브 적층을 1회 실시한 후, 탄소나노튜브가 적층된 기재 표면의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진,

도 2는 본 발명의 실시예 4에서 탄소나노튜브 적층을 2회 실시한 후, 탄소나노튜브가 적층된 기재 표면의 SEM 사진,

도 3은 본 발명의 실시예 4에서 탄소나노튜브 적층을 3회 실시한 후, 탄소나노튜브가 적층된 기재 표면의 SEM 사진,

도 4는 본 발명의 실시예 4에서 탄소나노튜브 적층을 6회 실시한 후, 탄소나노튜브가 적층된 기재 표면의 SEM 사진,

도 5는 본 발명의 실시예 4에서 탄소나노튜브 적층을 9회 실시한 후, 탄소나노튜브가 적층된 기재 표면의 SEM 사진,

도 6은 본 발명의 실시예 4에서 탄소나노튜브의 적층 회수가 증가함에 따라 기재 표면에서의 두께 증가와 표면 비저항이 감소하는 경향을 나타낸 그래프,

도 7은 본 발명의 실시예 5에서 기재 표면의 아민을 패터닝 한 후, 패턴 위에 탄소나노튜브를 3회 적층하여 형성한 탄소나노튜브 패턴의 광학현미경[(a)와 (b)] 및 SEM[(c)] 사진,

도 8은 본 발명의 실시예 5에서 기재 표면의 아민을 $80\mu\text{m}$ 정사각형으로 패터닝 한 후, 패턴 위에 탄소나노튜브를 5회 적층하여 형성한 패턴의 SEM 사진, 및

도 9는 본 발명의 실시예 5에서 기재 표면의 아민을 선폭 $1\sim 4\mu\text{m}$ 로 패터닝 한 후 탄소나노튜브를 5회 적층하여 형성한 패턴의 SEM 사진이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<10> 본 발명은 화학적 자기조립 방법을 이용한 탄소나노튜브 적층 및 패턴 형성 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 표면 처리된 기재 위에 포토리소그래피 방법으로 패턴을 형성하고 그 위에 화학적 자기조립 방법을 이용하여 탄소나노튜브를 단층 및 다층으로 적층하여 탄소나노튜브의 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이다.

<11> 탄소나노튜브는 1991년 전자현미경을 다루던 일본 메이조 대학의 Iijima 박사가 발견한 이후에 많은 연구가 진행되어 왔다. 탄소나노튜브는 흑연면을 둥글게 말아 놓은 구조이며, 직경은 $1\sim 20\text{nm}$ 가 전형적이다. 흑연은 결합배열이 독특하여 튼튼하고 평탄한 육각형 판상막 구조로 되어 있고, 이 막의 상하부는 자유전자로 채워져 있으며, 전자는 이산상태에서 막과 평행 운동을 한다. 흑연층이 나선모양으로 감기면서 탄소나노튜브가 되기 때문에, 상이한 지점에서 모서리의 결합이 이루

어진다. 튜브의 나선형 또는 키랄성(chirality)을 변경하면 자유전자의 운동방식이 바뀌게 된다. 따라서 자유전자의 운동이 완전히 자유로워져 나노튜브가 금속처럼 반응하게 되거나, 아니면 반도체처럼 배리어(barrier)를 극복해야 한다. 배리어의 크기는 튜브의 지름에 따라 결정되며, 튜브의 지름이 가장 작은 경우 1eV도 가능하다. 탄소나노튜브는 이처럼 역학적 견고성과 화학적 안정성이 뛰어나고, 반도체와 도체의 성질을 모두 떨 수 있으며, 직경이 작고 길이가 길며 속이 비어있다는 특성 때문에, 평판표시소자, 트랜지스터, 에너지 저장체 등의 소재로서 뛰어난 성질을 보이고, 나노크기의 각종 전자소자로서의 응용성이 매우 크다.

<12> 최근에 탄소나노튜브를 기재 상에 배열하는 방법으로는, 중국 북경대학의 Zhongfan Liu 등에 의해 *Langmuir*, 16, p. 3569 (2000)에서 금 위에 탄소나노튜브의 말단을 황으로 치환하여 배열하는 방법과 아민으로 처리된 기재위에 카본나노튜브의 카르복실기를 아미드 반응시켜 수직으로 배열하는 문헌(*Chemphyschem* 2002, No. 10)이 보고된 바 있다. 그리고 카본나노튜브를 패터닝하는 종래의 기술로는 *Chemical Physics Letters* 303, p. 125 (1999)에 보고된 바와 같이 실리콘 기판 위에 트리메틸실릴기(Trimethylsilyl)의 자기조립분자층(Self Assembled Monolayer)을 형성시킨 후, 전자빔(e-beam)을 이용하여 패터닝을 행하고 그 패턴에 아민기를 흡착시킨 다음, 다시 여기에 탄소나노튜브를 흡착하는 방법과 *Advanced materials* 2002, 14, No.12, p899에서 발표된 것과 같은 계면 특성을 이용한 단순 흡착 방법 등이 있다.

<13> 그러나, 이러한 종래의 기술에서는 탄소나노튜브를 단층으로 밖에 적층할 수 없어서 표면에서 적층되는 탄소나노튜브 밀도가 낮아 표면에서의 전기전도특성을 기대하기 어려웠다. 또한 패턴을 형성하는 종래의 기술에서는 탄소나노튜브의 단순 흡착인 까닭에 기재 표면과의 접

합력이 약하여 형성된 패턴이 불안정한 문제점을 가지며, 패턴 형성 공정이 복잡하고 생산성이 낮아 대량 생산을 요하는 공정에는 부적합한 문제점을 가진다.

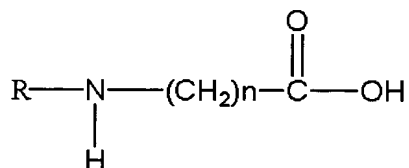
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <14> 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 하나의 목적은 포토리소그래피 방법으로 아민 패턴을 형성하는 것에 의해 원하는 부위에 선택적으로 화학적 결합력을 갖게 하여 보다 용이하게 탄소나노튜브 패턴을 제공하는 것이다.
- <15> 본 발명의 다른 목적은 상기와 같이 형성된 탄소나노튜브 패턴 위에 화학적 자기조립 방법을 통하여 디아민 단분자층을 형성시키고, 다시 탄소나노튜브를 반응시키는 단계를 반복하여 다층 구조의 고밀도 탄소나노튜브 패턴을 제공하는 것이다.
- <16> 본 발명의 또 다른 목적은 탄소나노튜브와 기재 표면을 특정 커플링제의 존재 하에서 결합시켜 표면 접합력이 우수한 탄소나노튜브 층을 제공하는 것이다.
- <17> 본 발명의 또 다른 목적은 상기와 같이 형성된 탄소나노튜브 층 위에 화학적 자기조립 방법을 통하여 디아민 단분자층을 형성시키고, 다시 탄소나노튜브를 반응시키는 단계를 반복하여 다층 구조의 고밀도 탄소나노튜브 층을 제공하는 것이다.
- <18> 즉, 본 발명의 한 측면은 다음의 단계들을 포함하는 탄소나노튜브 패턴 형성방법에 대한 것이다:
- <19> (a) 기재를 표면 처리하여 표면에 아미노기가 노출된 기재를 제공하는 단계;

<20> (b) 상기 기재를 커플링제의 존재 하에 링커로서 하기 화학식 1의 아미노알킬카르복실산으로 처리하여, 상기 기재 상의 아미노기와 상기 아미노알킬카르복실산의 카르복실기 간에 아미드 결합을 형성하는 단계:

<21> [화학식 1]

<22>



<23> (상기 식에서, R은 산에 의해 해리가능한 작용기이고, n은 1~50의 자연수임);

<24> (c) 상기 기재 위에 광산발생제를 도포하고, 패턴이 형성된 포토마스크를 통해 UV광을 조사한 후, 알칼리 현상액으로 현상하여, 반응성 아미노기가 기재 표면에 노출된 포지티브 패턴을 형성하는 단계; 및

<25> (d) 상기 기재를 커플링제의 존재 하에 카르복실화된 탄소나노튜브와 반응시켜 탄소나노튜브 층을 형성하는 단계.

<26> 본 발명의 다른 측면은 상기 탄소나노튜브 패턴 형성 방법에 있어서, 상기 (d) 단계 이후로 하기 (e) 및 (f) 단계를 1회 이상 반복하여 실시하여 탄소나노튜브를 다층으로 형성하는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다:

<27> (e) 상기 기재 상에 형성된 탄소나노튜브 패턴의 말단 카르복실기를 유기디아민과 반응시켜 탄소나노튜브 패턴 위에 디아민 단분자층을 형성하는 단계; 및

<28> (f) 커플링제의 존재 하에서 상기 디아민 단분자 층을 카르복실화된 탄소나노튜브와 반응시켜 탄소나노튜브 층을 형성하는 단계.

- <29> 본 발명의 또 다른 측면은 다음의 단계들을 포함하는 탄소나노튜브 층 형성 방법에 관한 것이다:
- <30> (i) 기재를 표면 처리하여 표면에 아미노기가 노출된 기재를 제공하는 단계; 및
- <31> (ii) 상기 기재를 커플링제인 O-(7-아자벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로니움 헥사플루오르포스페이트와 촉매인 N,N-디이소프로필에틸아민 존재하에서 카르복실화된 탄소나노튜브와 반응시켜 탄소나노튜브 층을 형성하는 단계.
- <32> 본 발명의 또 다른 측면은 상기 탄소나노튜브 층 형성 방법에 있어서, (ii) 단계 이후로 하기 (iii) 및 (iv) 단계를 1회 이상 반복하여 실시하여 탄소나노튜브를 다층으로 형성하는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다:
- <33> (iii) 상기 기재 상에 형성된 탄소나노튜브 층의 말단 카르복실기를 유기디아민과 반응시켜 탄소나노튜브 층 위에 디아민 단분자층을 형성하는 단계; 및
- <34> (iv) 커플링제의 존재 하에서 상기 디아민 단분자층을 카르복실화된 탄소나노튜브와 반응시켜 탄소나노튜브 층을 형성하는 단계.

【발명의 구성 및 작용】

- <35> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <36> 본 발명의 제1 실시양상은 기재 상에 포토리스그래피 방법에 의해 포지티브 패턴을 형성한 후, 카르복실화된 탄소나노튜브를 커플링제 존재하에서 반응시켜 패턴화된 탄소나노튜브 적층 구조를 수득하는 방법이다. 이를 단계별로 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- <37> 기재의 표면 처리

<38> 본 발명에서 기재로는 구체적으로 유리, 실리콘 웨이퍼, 플라스틱 등으로 이루어진 것을 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

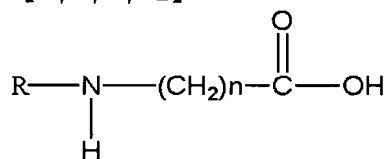
<39> 상기 기재의 표면은 아미노알킬알콕시실란(aminoalkylalkoxysilane), 아미노아릴알콕시실란(aminoarylalkoxysilane) 등으로 처리하여 아미노기를 기재 표면에 노출시킨다. 기재의 표면처리 물질로는 바람직하게는 아미노프로필알콕시실란, 아미노페닐알콕시실란이 사용되며, 보다 바람직하게는 아미노프로필트리에톡시실란이 사용된다.

<40> 기재 표면의 처리는 구체적으로 스핀코팅, 딥코팅, 분무코팅, 흐름코팅 또는 스크린 인쇄 등을 통하여 상기 표면처리 물질을 코팅한 후, 10 ~ 150℃ 온도와 진공 또는 불활성 기체 분위기에서 건조시키는 과정을 통하여 이루어진다. 바람직하게는 딥코팅 방법을 사용한다.

<41> 기재 상으로 링커 도입

<42> 이어서, 기재 상의 아미노기를 커플링제의 존재하에서 적당한 탄소수의 링커와 아미드 결합으로 연결시키는데, 이때 링커 물질로는, 하기 화학식 1에서 보여지는 바와 같이 아미노기가 산에 불안정한 작용기(acid-labile group)로 보호되어 있는 아미노알킬카르복실산을 사용한다:

<43> 【화학식 1】



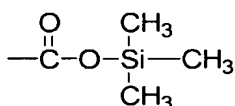
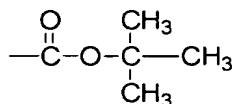
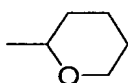
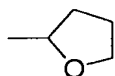
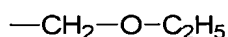
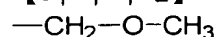
<44> 상기 식에서 R은 산에 의해 해리 가능한 작용기이고, n은 1~50의 정수이다.

<45> 상기 R은 산에 의해 해리가능한 작용기로서, 구체적으로는 -CHR₁-O-R₂, t-부톡시카르보닐기, 트리메틸실릴옥시카르보닐기 등이 여기에 해당하며, 이때 R₁는 수소, 또는 C₁~20인 포화

탄화수소기, 불포화 탄화수소기 또는 방향족 유기기이고, R_2 는 $C_1 \sim 20$ 인 포화 탄화수소기, 불포화 탄화수소기 또는 방향족 유기기이며, R_1 및 R_2 는 서로 결합되어 고리화합물을 형성할 수 있다.

<46> 상기 R의 바람직한 예를 하기 화학식 2에 예시하였다:

<47> 【화학식 2】



<48> 상기 링커 물질의 부착시 사용되는 커플링제는 구체적으로 1,3-디시클로헥실카보디이미드(1,3-dicyclohexylcarbodiimide), 1-에틸-3(3-디메틸아미노프로필)-카르보디이미드(1-ethyl-3(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide), 벤조트리아졸-1-일옥시트리스(디메틸아미노)포스포니움 헥사플루오로포스페이트 (benzotriazol-1-yloxytris(dimethylamino)phosphonium hexafluorophosphate) 및 O-(7-아자벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로니움 헥사플루오르포스페이트(O-(7-azabenzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium hexafluorophosphate) 로 이루어진 군에서 선택된 일종 이상의 물질을 사용하며, 보다 바람직하게는 O-(7-아자벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로니움 헥사플루오르포스페이트를 사용한다.

<49> 상기 커플링제는 커플링 반응의 촉진을 위하여 알킬 혹은 아릴 아민 등의 화합물과 같이 사용 될수 있으며, 보다 바람직하게는 N,N-디이소프로필에틸아민이 사용된다.

<50> 상기 링커 물질의 기재에의 부착은, 예를 들어 1 ~ 500mM의 링커와 1 ~ 500mM의 커플링제가 혼합된 용액 중에 표면 처리된 기재를 담근 후, 10~100℃에서 충분한 시간 동안, 바람직하게는 0.5 ~ 15 시간 동안 교반함으로써 이루어질 수 있다. 이때 용매로는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아마이드(DMF), 사이클로헥산 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

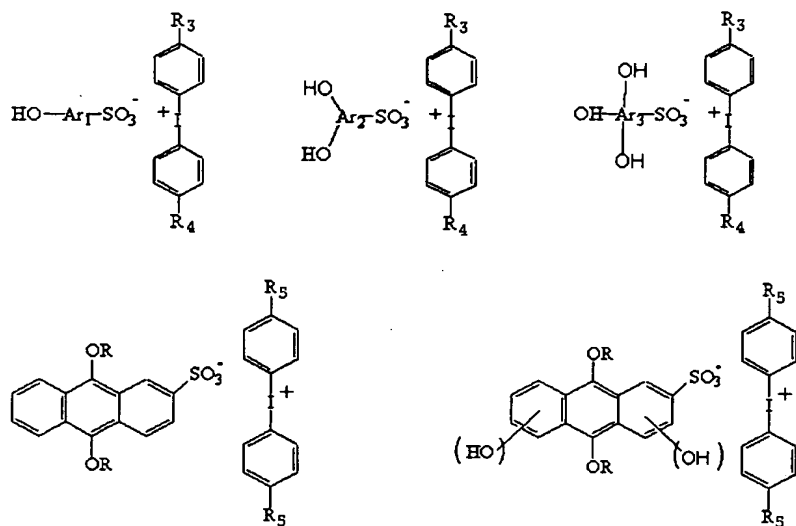
<51> 포토리소그래피에 의한 패턴 형성

<52> 상기와 같이 산에 불안정한 링커 물질이 표면에 결합된 기재 위에 광산발생제를 도포한 후, 예비건조(prebaking)하여 용매를 휘발시켜 기재 위에 층을 형성시킨다. 다음으로 패턴이 형성된 포토마스크를 통해 자외선을 조사한다. 조사시 노광량은 50~1000 mJ/cm² 정도인 것이 바람직하며, 노광 후 100℃ 근방에서 30~300초간 PEB(post exposure baking) 공정을 진행한다. 이러한 일련의 공정에 의해 노광부에서는 광산발생제에 의해 생성된 산에 의해 링커 물질로부터 보호기가 탈리되어, 알칼리 현상액으로 현상시 광산발생제와 함께 노광부의 산에 불안정한 보호기(acid-labile group)가 제거되어 원하는 목적의 패턴을 형성하게 된다. 현상액에 의한 현상 공정 후, 형성된 패턴을 증류수 또는 유기용제로 세정하고, 건조 과정을 거치면 노광부에서 반응성 아미노기가 표면에 노출된 포지티브 패턴을 수득하게 된다.

<53> 상기 패턴형성 과정에서 광산발생제로는 $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{AsF}_6^-$, $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$, $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{TosO}^-$, $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$, $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{TosO}^-$, $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{TfO}^-$, $\text{RO-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+\text{SbF}_6^-$, 하기 화학식 3에 예시된 바와 같은 하이드록시기를

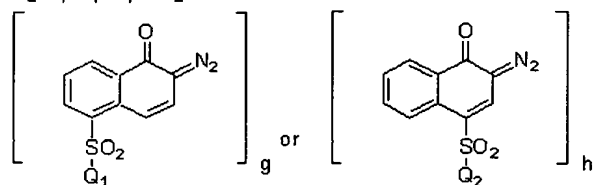
갖는 방향족 술폰산의 디페닐요오드늄 염류 등의 이온성 광산발생제; 하기 화학식 4에 예시된 바와 같은 DNQ(diazonaphthoquinone)류 및 하기 화학식 5에 예시된 바와 같은 니트로벤질술폰산류의 비이온성 광산발생제; 및 고분자 형태의 광산발생제 중에서 임의의 것을 선택하여 사용 가능하다:

<54> 【화학식 3】



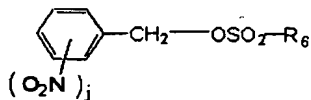
<55> 상기 식에서, R_3 , R_4 및 R_5 은 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기 또는 하이드록시기이고; Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 는 각각 독립적으로 페닐기, 나프탈렌기 또는 안트라센기이다.

<56> 【화학식 4】



<57> 상기 식에서, Q_1 및 Q_2 는 각각 1가 이상의 알킬기 또는 아릴기이고, g 및 h 는 1 이상의 정수이다.

<58> 【화학식 5】



<59> 상기 식에서, R_6 는 알킬기 또는 아릴기로서 이종원자(heteroatom)를 포함할 수 있고; j 는 1 내지 3의 정수이다.

<60> 한편, 상기 고분자형 광산 발생제는 분자량이 500~1,000,000인 고분자로서, 주쇄 또는 측쇄에 술포늄염 또는 요오도늄염을 갖거나 측쇄에 유기 광산발생기를 가짐으로써 빛에 의해 산을 발생시키는 물질을 의미한다.

<61> 본 발명에서는 상기 광산발생제들 중 1종 만을 단독으로 사용하거나 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

<62> 한편, 본 발명의 현상공정에 사용되는 알칼리 현상액은 유기용제와 비교하여 환경친화성 및 경제성 면에서 보다 유리하며, 유용한 알칼리 현상액의 구체적인 예로는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH)와 같은 수산화 4급 암모늄 수용액, 에탄올아민과 같은 아민계 수용액 등을 들 수 있으며, 이 중에서도 특히 TMAH 2.38% 수용액이 가장 많이 사용된다.

<63> 탄소나노튜브의 적층

<64> 상기한 바와 같은 공정에 의해 반응성 아민기의 포지티브 패턴이 형성된 기재를 커플링제의 존재하에서 카르복실화된 탄소나노튜브와 반응시키면, 패턴화된 탄소나노튜브 단층을 수득할 수 있다.

<65> 본 발명에 사용된 탄소나노튜브는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 않고 시판되는 제품을 구입하여 사용할 수 있으며, 통상의 아크방전, 레이저 삭마법(Laser

ablation), 고온 필라멘트 플라즈마 화학기상증착법, 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법, 열화학 기상증착법, 열분해법 등으로 제조된 것을 사용할 수 있다.

<66> 상기의 방법으로 합성된 탄소나노튜브에는 탄소나노튜브 이외에 불순물로 비정질 탄소, 플러렌(fullerenes), 흑연(graphite) 등의 탄소 함유물질들과 성장을 위한 촉매로 사용되는 니켈(Ni), 철(Fe)과 같은 전이금속들이 포함되어 있어, 이를 제거하기 위한 별도의 정제공정이 필요하다. 한가지 방법을 예로 들면, 우선 탄소나노튜브를 2~3 M HNO₃ 수용액에서 48시간 동안 환류시킨 후, 혼합액을 원심분리기로 2000rpm에서 30분간 원심분리하여 침전물과 산용액으로 분리하여 상등액을 제거하고, 수득된 침전물을 다시 증류수로 분산시키고 원심분리하여 상등액을 제거하는 세척과정을 3회 이상 반복한다. 세척된 침전물은 다시 계면활성제가 용해된 수용액에 분산시키고, 가성소다(NaOH)를 사용하여 pH를 10이상으로 맞추어 준다. 이 혼합액을 10시간 동안 초음파 처리(sonication) 한 후 과량의 염산(HCl)을 첨가하여 단일벽탄소나노튜브(SWNT)를 침전시키고, 이 용액을 원심분리기로 처리하여 분리된 산 수용액을 제거하고, 침전된 슬러리를 1 μ m 크기(pore size)의 멤브레인 필터로 여과하여 정제된 단일벽탄소나노튜브를 수득하는 방법이 있으나, 이에 제한되지 않고 종래 공지된 기술에 의해 탄소나노튜브를 정제하는 것이 가능하다.

<67> 이와 같이 수득된 순수한 탄소나노튜브를 본 발명에 사용하기 위해서는 튜브의 표면 및 양말단을 카르복실화될 수 있도록 화학적인 방법으로 탄소나노튜브를 절단(cutting)하여야 한다. 탄소나노튜브를 절단하는 방법의 한 예는 황산과 질산 3:1 혼합액에서 24시간동안 초음파 처리(sonicating)하여 화학적으로 산화시키고, 이를 원심분리하는 방법으로 수득 가능하나, 이에 한정되지 않고 종래에 알려진 기술을 모두 적용할 수 있다.

- <68> 본 발명에서 상기 카르복실화된 탄소나노튜브와 기재 상의 반응성 아미노기를 결합시키기 위한 커플링제로서는 구체적으로 1,3-디시클로헥실카보디이미드, 1-에틸-3(3-디메틸아미노프로필)-카르보디이미드, 벤조트리아졸-1-일옥시트리스(디메틸아미노)포스포니움 헥사플루오로포스페이트 및 0-(7-아자벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로니움 헥사플루오르포스페이트로 이루어진 군에서 선택된 일종 이상의 물질을 사용하며, 보다 바람직하게는 0-(7-아자벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로니움 헥사플루오르포스페이트를 사용한다.
- <69> 상기 커플링제는 커플링 반응의 촉진을 위하여 알킬 혹은 아릴 아민 등의 화합물과 같이 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 N,N-디이소프로필에틸아민이 사용된다.
- <70> 상기 카르복실화된 탄소나노튜브를 커플링제의 존재하에서 기재 상의 아미노기와 반응시키는 방법은 탄소나노튜브가 0.00001 ~ 1 중량% 분산된 용액 중에 커플링제를 1 ~ 500mM 농도로 혼합하고, 이 용액 중에 기재를 담구어 10~100℃에서 0.5 ~ 15 시간 반응시킨 후, 세척하는 과정을 통하여 이루어질 수 있다. 이때 용매로는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아마이드(DMF), 사이클로헥사논 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- <71> 본 발명의 제2 실시양상은 상기 제1 실시양상에 의해 얻어진 탄소나노튜브 패턴에 화학식 자기조립 방법을 이용하여 다층구조의 고밀도 탄소나노튜브 패턴을 형성하는 방법이다. 이를 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- <72> 아민 화합물의 단분자 유기층 형성

- <73> 먼저 상기 본 발명의 제1 실시양상에서 얻어진 탄소나노튜브 패턴에, 다시 디아민계 유기화합물을 반응시켜 기재 위에 적층된 탄소나노튜브 표면에 디아민 화합물의 단분자 유기층을 적층하여 탄소나노튜브층 표면의 카르복실기를 아미노기로 전환시킨다.
- <74> 상기 디아민계 유기화합물로는 1,3-디아미노-4-다하이드록시벤젠, 1,3-디아미노-5-다하이드록시벤젠, 3,3'-디아미노-4,4'-다하이드록시비페닐, 4,4'-디아미노-3,3'-다하이드록시비페닐, 2,2-비스(3-아미노-4-다하이드록시페닐)프로판, 비스(4-아미노-3-다하이드록시페닐)술폰, 비스(3-아미노-4-다하이드록시페닐)술폰, 비스(3-아미노-4-다하이드록시페닐)에테르, 비스(4-아미노-3-다하이드록시페닐)에테르, 2,2-비스(3-아미노-4-다하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노-3-다하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, m-페닐렌디아민, p-페틸렌디아민, 4,4'-디아민디페닐메탄, 4,4'-디아민디페닐에테르, 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판, 4,4'-디아미노페닐술폰, 3,3'-4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(p-아미노페닐술폰)벤젠, 1,4-비스(m-아미노페닐술폰)벤젠, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[3,5-디메틸-4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 등의 방향족 디아민을 사용하거나, 또는 N,N-디메틸-1,3-프로판디아민, 5-펜탄디아민, 디에틸렌트리아민, (2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민, 3,3'-디아미노-N-메틸디프로필아민, (3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민, 스퍼미딘(spermidine), 스퍼미딘 트리하이드로클로라이드, (헥사메틸렌)트리아민, 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실아민), 4'-메틸렌-비스(2-메틸사이클로헥실아민), 2,2'-(에틸렌디옥시)-비스-9-에틸아민, 9-디옥사-1,12-도데칸디아민,

4,7,10-트리옥사-1,13-트리데칸디아민, 4-디아미노피페라진하이드로클로라이드 등의 알킬 디아민을 사용할 수 있다.

<75> 상기 디아민 화합물을 기재 상의 카르복실기와 반응시키는 방법은 용매 중에 디아민 화합물을 0.1~0.5M 농도로 용해시키고, 이 용액 중에 기재를 담구어 0 ~ 60℃에서 0.5 ~ 10 시간 반응시킨 후, 세척하는 과정을 통하여 이루어질 수 있다. 이때 용매로는 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아마이드(DMF), 사이클로헥산 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

<76> 탄소나노튜브 적층

<77> 상기 디아민 화합물의 단분자층에 의해 제공되는 아미노기를 다시 커플링제의 존재하에서 카르복실화된 탄소나노튜브와 반응시키는 것에 의해 일차로 형성된 탄소나노튜브의 단층 위에 또 다른 탄소나노튜브 층을 적층할 수 있다.

<78> 상기와 같이 본 발명의 제2 실시양상에서 디아민 단분자층 형성 후 카르복실화된 탄소나노튜브를 디아민층과 반응시키는 과정을 반복적으로 번갈아 시행하면 탄소나노튜브층을 층층이(layer by layer) 쌓아 올릴 수 있게 되어, 패턴화된 탄소나노튜브의 다중층을 얻을 수 있다.

<79> 본 발명의 제3 실시양상은 아민 처리된 기재 위에 화학적 자기 조립방법을 통하여 탄소나노튜브를 적층함에 있어서, 커플링제를 적용하여 탄소나노튜브와 기재표면의 접합력이 우수한 탄소나노튜브 층을 형성하는 방법이다.

<80> 기재의 표면 처리



- <81> 기재의 표면을 처리하여 아미노기를 도입하는 방법은 상술한 본 발명의 제1실시양상의 경우와 동일하다.
- <82> 탄소 나노튜브의 적층
- <83> 본 실시양상에서는 기재 상에 도입된 아미노기를 포토리소그래피 과정을 통하지 않고 직접 카르복실화된 탄소나노튜브와 반응시켜 탄소나노튜브 단층을 수득한다. 본 단계에서 사용되는 탄소나노튜브의 적층방법은 상기 본 발명의 제1 실시양상에서와 동일하다.
- <84> 한편 본 단계에서는 커플링제로서 0-(7-아자벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로늄 헥사플루오르포스페이트를 사용하며, 반응을 촉진시키는 촉매로서 N,N-디이소프로필에틸아민과 같이 사용한다. 이러한 커플링제를 사용함에 의해 탄소나노튜브 박막과 기재표면과의 접착력을 향상시켜, 형성된 박막의 물성을 안정화시킬 수 있다.
- <85> 본 발명의 제4 실시양상은 상기 제3 실시양상에 의해 얻어진 탄소나노튜브 단층에 화학식 자기조립 방법을 이용하여 고밀도 탄소나노튜브 다층구조를 형성하는 방법이다. 본 실시양상에서 본 발명의 제2 실시양상에서 설명된 것과 동일한 과정을 통해, 디아민 단분자층을 형성하고 탄소나노튜브를 적층하며, 이러한 과정을 반복하는 것에 의해 탄소나노튜브의 다중층 구조를 얻을 수 있다.
- <86> 이하에서 본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명하나, 이들 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것으로 본 발명의 보호범위를 제한하거나 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다.

<87> 실시예 1: 탄소나노튜브의 정제

<88> 환류관이 장착된 2ℓ 플라스크 내에서 5g의 탄소나노튜브를 2.6 M HNO_3 수용액 700ml에 분산시키고 100℃에서 48시간 동안 환류시켰다. 혼합액을 원심분리기로 2,000rpm에서 30분간 원심분리하여 침전물과 산용액으로 분리하여 상등액을 제거하고, 수득된 침전물을 다시 증류수에 분산시키고 원심분리하여 상등액을 제거하는 세척과정을 3회 이상 반복하였다. 세척된 침전물을 Triton X-100이 5중량%로 용해된 수용액에 분산시키고, 가성소다(NaOH)를 사용하여 pH를 10이상으로 맞추어 주었다. 이 혼합액을 10시간 동안 초음파 처리(sonication) 한 후 염산(HCl) 10g을 첨가하여 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)를 침전시키고, 이 용액을 원심분리기로 2,000rpm에서 30분간 처리하여 분리된 산 수용액을 제거하고, 침전된 슬러리를 1 μm 크기(pore size)의 멤브레인 필터(membrane filter)로 여과하고 진공오븐에서 40℃에서 24시간 건조하여 정제된 단일벽탄소나노튜브를 수득하였다.

<89> 실시예 2: 탄소나노튜브의 절단(cutting)

<90> 상기 실시예 1에서 얻어진 탄소나노튜브 1g을 황산과 질산 3:1 비율(v/v)의 혼합산 용액 100ml에서 소니케이터로 24시간 동안 환류시켰다. 이 용액을 증류수 500 ml에 부어서 희석한 후 0.1 μm 폴리카보네이트 필터로 여과한 후, 감압 건조하여 절단되어 카르복실기가 형성된 탄소나노튜브를 수득하였다.

<91> 실시예 3: 탄소나노튜브 단층 구조 형성

<92> 유리 기판을 0.1%(v/v) 아미노프로필트리에톡시실란의 알콜용액에 담가 상온에서 5분간 교반한 후, 에틸알콜에 3차례 담가 세척한 다음, 120℃ 진공오븐에서 20분간 건조시켰다. 이어서, 건조된 유리 기판을 아르곤 가스 환경에서 12시간 동안 방치한 다음, DMF에 담갔다 꺼내어 디클로로메탄으로 충분히 세척하였다. 다음으로, 실시예 2에서 얻어진 카르복실화된 탄소나노튜브 2mg을 DMF 200ml에 소니케이터를 이용하여 분산시키고, 분산된 카본나노튜브 용액에 N,N-디이소프로필에틸아민(이하, 'DIEA'라 함) 2g을 적하한 후 10분간 교반하였다. 교반 후 O-(7-아자벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로니움 헥사플루오르포스페이트(이하, 'HATU'라 함) 2.5g을 용해시킨 DMF 50ml 용액을 상기 탄소나노튜브 분산액에 혼합하고 20분간 교반하였다. 이 용액에 상기 유리 기판을 수직으로 세워서 담그고 6시간 동안 60℃에서 반응시킨 후 꺼내어, DMF 200ml가 담긴 비이커에서 각 15분씩 3회 반복하여 세척하고, 다시 메틸렌클로라이드 200ml가 담긴 비이커에서 15분씩 3회 반복하여 세척한 후, 40℃에서 15분간 건조시켜, 탄소나노튜브가 단층으로 적층된 유리 기판을 수득하였다. 도 1에 나타난 SEM(Scanning Electron Microscope)에 의한 표면 사진으로부터 상기 유리 기판 위에 탄소나노튜브의 단층이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

<93> 실시예 4 : 탄소나노튜브 다층 구조의 형성

<94> 상기 실시예 3에서 얻은 탄소나노튜브 단층이 형성된 유리 기판을 디아미노페닐에테르 4g을 DMF 200ml에 녹인 용액 중에서 2시간 동안 60℃로 반응시킨 후 꺼내어, DMF 200ml가 담긴 비이커에서 각 15분씩 3회 반복하여 세척하고, 다시 메틸렌클로라이드 200ml가 담긴 비이커에서 15분씩 3회 반복하여 세척하여 상기 탄소나노튜브 단층 위에 디아미노페닐에테르가 단층으로 적층된 유리 기판을 수득하였다. 이것을 다시 실시예 3에서와 동일한 방법으로 탄소나노튜브

브를 적층, 세척하여 2층 구조의 탄소나노튜브를 기재위에 형성하였다. 디아미노 페닐에테르의 반응과 세척 및 탄소나노튜브 반응과 세척 과정을 반복하여 다층 구조의 고밀도 탄소나노튜브 층을 기재 위에 형성하였다. 도 2는 2회 반복 후 기재 표면의 SEM 사진이며, 도 3은 3회, 도 4는 6회, 도 5는 9회 반복 후의 SEM 사진이다. 각 반응 단계 별로 4 포인트 프로브(point probe)를 이용하여 표면 비저항을 측정하였으며, 반응회수에 따른 비저항과 카본나노튜브의 적층 두께 변화를 도 6에 나타내었다.

<95> 실시예 5: 탄소나노튜브 단층 및 다층 패턴의 형성

<96> 유리 기판을 0.1%(v/v) 아미노프로필트리에톡시실란의 알콜용액에 담가 상온에서 5분간 교반한 후, 에틸알콜에 3차례 담가 세척한 다음, 120℃ 진공오븐에서 20분간 건조시켰다. 이어서, 건조된 유리 기판을 아르곤 가스 환경에서 12시간 동안 방치한 다음, DMF에 담갔다 꺼내어 디클로로메탄으로 충분히 세척하였다. 다음으로 25mM의 6-(부톡시카르보닐-아미노)카프로산 (6-(butoxycarbonyl-amino)caproic acid)이 용해된 DMF 용액에 대해 25mM의 1,3-디시클로헥실 카보디이미드(이하, 'DCC'라 함)를 첨가하고 여기에 상기 기판을 담구어 40℃에서 4시간 동안 교반하여 반응시켰다.

<97> 상기에서 유리 기판 위에 광산발생제인 디페닐요오드늄 헥사플루오로 안티모네이트 0.3 g과 계면활성제의 혼합물을 스핀 코팅한 후, 100℃에서 2분간 건조시킨 다음, UV 노광기로 원하는 패턴의 포토마스크를 통해 300 mJ/cm²의 노광량으로 노광을 행하였다. 노광 후, 100℃의 온도에서 2분간 PEB(post exposure baking) 공정을 진행한 다음, 알칼리 현상액으로서 2.38% TMAH 수용액을 이용하여 현상을 수행하였다. 이어서, 상기 유리 기판을 에탄올로 세정하고, 진공오븐에서 40℃에서 15분간 건조시켰다. 이와 같이 패턴이 형성된 기판을 상기 실시예 3에서

와 동일한 방법으로 카본나노튜브를 적층하고 세척하여 패터화된 카본나노튜브 층을 형성하였다.

<98> 다음으로 실시예 4에서와 동일한 방법으로 디아미노페닐에테르 반응과 세척 및 탄소나노튜브 반응과 세척 과정을 2회 반복하고, 세척과정을 거쳐서 진공오븐에서 40℃에서 15분간 건조시켜, 패터화된 탄소나노튜브 3층 구조를 유리 기판위에 형성하였다. 도 7은 상기에서 얻어진 카본나노튜브 패턴의 광학 현미경 및 주사전자 현미경 사진이다.

<99> 한편 80×80 μm^2 크기의 사각형이 배열된 패턴 및 선폭 1 μm 에서 4 μm 의 크기의 line/space 패턴을 형성하여, 상기 서술한 공정과 같은 방법으로 탄소나노튜브의 적층을 5회 반복하여 다층 구조의 카본나노튜브 패턴을 제조하였다. 도 8은 80×80 μm^2 크기의 사각형이 배열된 패턴의 광학현미경 사진이며, 도 9는 선폭 1 μm 에서 4 μm 의 크기의 line/space 패턴의 SEM 사진이다.

【발명의 효과】

<100> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면 통상적인 포토리소그래피 공정을 통하여 단층 및 다층 구조의 탄소나노튜브 패턴막을 용이하게 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법을 향후 태양전지, 배터리와 같은 에너지 저장체, 평판디스플레이, 트랜지스터, 화학 센서, 바이오 센서, 반도체 소자 등의 공정에서 전도성이 우수한 탄소나노튜브의 패터화된 막을 제공하는데 응용할 수 있다.



【특허청구범위】

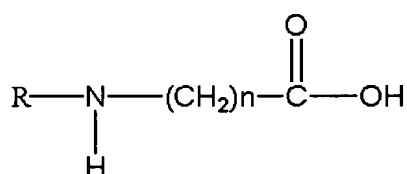
【청구항 1】

다음의 단계들을 포함하는 탄소나노튜브 패턴 형성방법:

(a) 기재를 표면 처리하여 표면에 아미노기가 노출된 기재를 제공하는 단계;

(b) 상기 기재를 커플링제의 존재 하에 링커로서 하기 화학식 1의 아미노알킬카르복실산으로 처리하여, 상기 기재 상의 아미노기와 상기 아미노알킬카르복실산의 카르복실기 간에 아미드 결합을 형성하는 단계:

[화학식 1]



(상기 식에서, R은 산에 의해 해리가능한 작용기이고, n은 1~50의 자연수임);

(c) 상기 기재 위에 광산발생제를 도포하고, 패턴이 형성된 포토마스크를 통해 UV광을 조사한 후, 알칼리 현상액으로 현상하여, 반응성 아미노기가 기재 표면에 노출된 포지티브 패턴을 형성하는 단계; 및

(d) 상기 기재를 커플링제의 존재 하에 카르복실화된 탄소나노튜브와 반응시켜 탄소나노튜브 층을 형성하는 단계.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 (d) 단계 이후로 하기 (e) 및 (f) 단계를 1회 이상 반복하여 실시하여 탄소나노튜브를 다층으로 형성하는 것을 특징으로 하는 방법:

(e) 상기 기재 상에 형성된 탄소나노튜브 패턴의 말단 카르복실기를 유기디아민과 반응시켜 탄소나노튜브 패턴 위에 디아민 단분자층을 형성하는 단계; 및

(f) 커플링제의 존재 하에서 상기 디아민 단분자 층을 카르복실화된 탄소나노튜브와 반응시켜 탄소나노튜브 층을 형성하는 단계.

【청구항 3】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 커플링제가 1,3-디시클로헥실카보디이미드, 1-에틸-3(3-디메틸아미노프로필)-카르보디이미드, 벤조트리아졸-1-일옥시트리스(디메틸아미노)포스포니움 헥사플루오로포스페이트 및 0-(7-아자벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로니움 헥사플루오르포스페이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 4】

제 3항에 있어서, 상기 커플링제와 함께 촉매로서 알킬 또는 아릴 아민을 추가하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 5】

다음의 단계들을 포함하는 탄소나노튜브층 형성 방법:

(i) 기재를 표면 처리하여 표면에 아미노기가 노출된 기재를 제공하는 단계; 및

(ii) 상기 기재를 커플링제인 0-(7-아자벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로니움 헥사플루오르포스페이트와 촉매인 알킬 또는 아릴 아민 존재하에서 카르복실화된 탄소나노튜브와 반응시켜 탄소나노튜브 층을 형성하는 단계.

【청구항 6】

제 5항에 있어서, 상기 (ii) 단계 이후로 하기 (iii) 및 (iv) 단계를 1회 이상 반복하여 실시하여 탄소나노튜브를 다층으로 형성하는 것을 특징으로 하는 방법:

(iii) 상기 기재 상에 형성된 탄소나노튜브층의 말단 카르복실기를 유기디아민과 반응시켜 탄소나노튜브 층 위에 디아민 단분자층을 형성하는 단계; 및

(iv) 커플링제의 존재 하에서 상기 디아민 단분자층을 카르복실화된 탄소나노튜브와 반응시켜 탄소나노튜브 층을 형성하는 단계.

【청구항 7】

제 6항에 있어서, 상기 커플링제가 1,3-디시클로헥실카보디이미드, 1-에틸-3(3-디메틸아미노프로필)-카르보디이미드, 벤조트리아졸-1-일옥시트리스(디메틸아미노)포스포니움 헥사플루오로포스페이트 및 0-(7-아자벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로니움 헥사플루오로포스페이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 8】

제 7항에 있어서, 상기 커플링제와 함께 촉매로서 알킬 또는 아릴 아민을 추가하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 9】

제 1항 또는 제 5항에 있어서, 상기 기재가 유리, 실리콘 웨이퍼 또는 플라스틱인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 10】

제 1항 또는 제 5항에 있어서, 상기 (a) 또는 (i) 단계에서 기재의 표면 처리가 스핀코팅, 딥코팅, 분무코팅, 흐름코팅 또는 스크린 인쇄를 통하여 표면처리 물질로 코팅한 후, 10~150℃ 온도와 진공 또는 불활성 기체 분위기에서 건조시키는 과정을 통하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 11】

제 10항에 있어서, 상기 표면처리 물질이 아미노알킬알콕시실란 또는 아미노아릴알콕시실란을 이용하여 처리되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 12】

제 1항에 있어서, 상기 (b) 단계가 1 ~ 500mM의 링커와 1 ~ 500mM의 커플링제가 첨가된 용액 중에 상기 표면 처리된 기재를 담근 후, 10~100℃에서 0.5 ~ 15 시간 동안 반응시킴으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 13】

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 R이 -CHR₁-O-R₂, t-부톡시카르보닐기 또는 트리메틸실릴옥시카르보닐기로서, 여기서 R₁는 수소, 또는 C₁~20인 포화 탄화수소기, 불포화 탄화수소기 또는 방향족 유기기이고, R₂는 C₁~20인 포화 탄화수소기, 불포화 탄화수소기 또는 방향족 유기기이며, R₁ 및 R₂는 서로 결합되어 고리화합물을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 14】

제 1항에 있어서, 상기 광산발생제가 Ph₂I⁺AsF₆⁻, Ph₂I⁺PF₆⁻, Ph₂I⁺TosO⁻, Ph₃S⁺SbF₆⁻, Ph₃S⁺TosO⁻, Ph₃S⁺TfO⁻, RO-C₆H₄-N₂⁺SbF₆⁻, 및 하이드록시기를 갖는 방향족 술폰산의 디페닐요



오드늄 염류를 포함하는 이온성 광산발생제; DNQ(diazonaphthoquinone)류 및 니트로벤질술폰산류를 포함하는 비이온성 광산발생제; 및 고분자 광산발생제로 구성된 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 15】

제 1항, 2항, 5항 또는 6항에 있어서, 상기 탄소나노튜브로 아크방전법, 레이저 삭마법, 고온 필라멘트 플라즈마 화학기상증착법, 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법, 열화학 기상증착법, 또는 열분해법으로 제조된 것을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 16】

제 1항, 2항, 5항 또는 6항에 있어서, 상기 (d), (f), (ii) 및 (iv) 단계에서 기판에 카르복실화된 탄소나노튜브를 반응시키는 단계가 카르복실화된 탄소나노튜브가 0.00001 ~ 1 중량% 분산된 용액 중에 커플링제를 1 ~ 500mM 농도로 혼합하고, 이 용액 중에 상기 기재를 담구어 10~100℃에서 0.5 ~ 15 시간 반응시킨 후, 세척하는 과정을 통하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

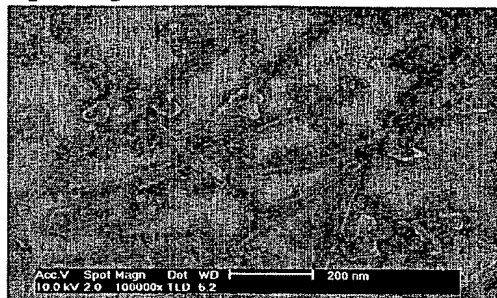
【청구항 17】

제 2항 또는 6항에 있어서, 상기 디아민이 1,3-디아미노-4-다하이드록시벤젠, 1,3-디아미노-5-다하이드록시벤젠, 3,3'-디아미노-4,4'-다하이드록시비페닐, 4,4'-디아미노-3,3'-다하이드록시비페닐, 2,2-비스(3-아미노-4-다하이드록시페닐)프로판, 비스(4-아미노-3-다하이드록시페닐)술폰, 비스(3-아미노-4-다하이드록시페닐)술폰, 비스(3-아미노-4-다하이드록시페닐)에테르, 비스(4-아미노-3-다하이드록시페닐)에테르, 2,2-비스(3-아미노-4-다하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노-3-다하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, m-페닐렌디아민, p-페틸렌디아

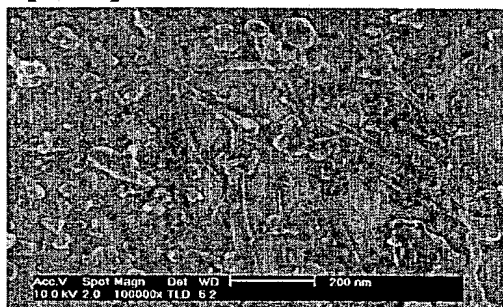
민, 4,4'-디아민디페닐메탄, 4,4'-디아민디페닐에테르, 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판, 4,4'-디아미노페닐술폰, 3,3'-4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(p-아미노페닐술폰)벤젠, 1,4-비스(m-아미노페닐술폰)벤젠, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[3,5-디메틸-4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 및 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]퍼플루오로프로판으로 구성된 군에서 선택되는 방향족 디아민이거나, 또는 N,N-디메틸-1,3-프로판디아민, 5-펜탄디아민, 디에틸렌트리아민, (2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민, 3,3'-디아미노-N-메틸디프로필아민, (3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민, 스퍼미딘(spermidine), 스퍼미딘 트리하이드로클로라이드, (헥사메틸렌)트리아민, 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실아민), 4'-메틸렌-비스(2-메틸사이클로헥실아민), 2,2'-(에틸렌디옥시)-비스-9-에틸아민, 9-디옥사-1,12-도데칸디아민, 4,7,10-트리옥사-1,13-트리데칸디아민, 및 4-디아미노피페라진하이드로클로라이드로 구성된 군에서 선택되는 알킬 디아민인 것을 특징으로 하는 방법.

【도면】

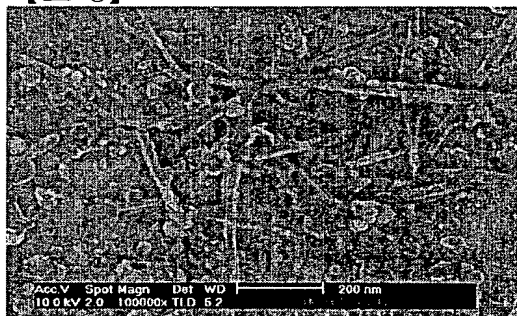
【도 1】



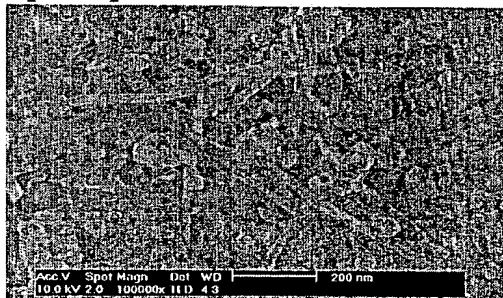
【도 2】



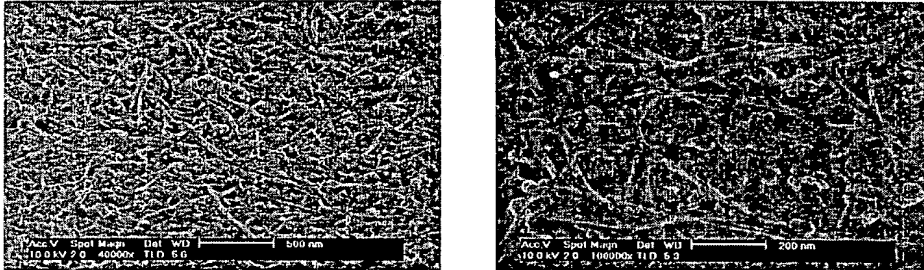
【도 3】



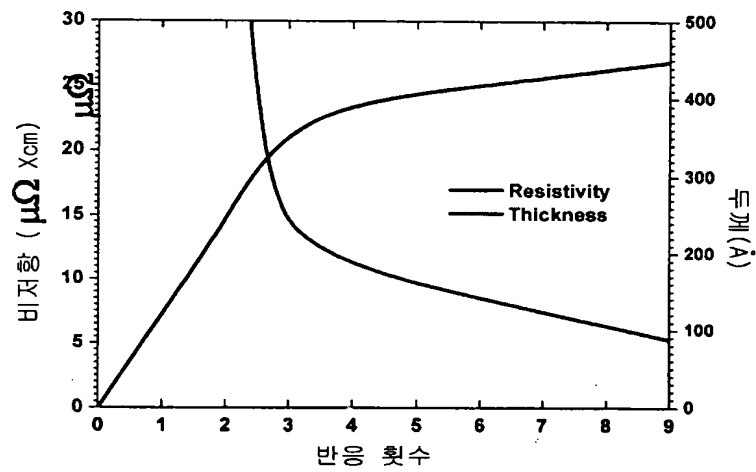
【도 4】



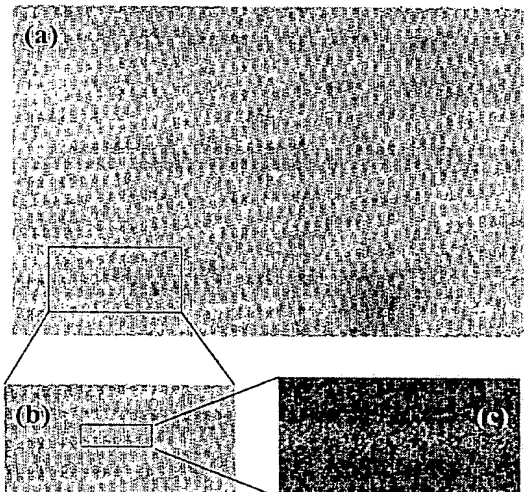
【도 5】



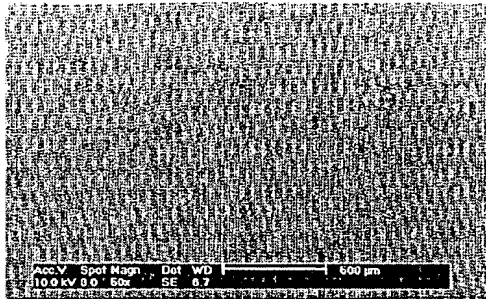
【도 6】



【도 7】



【도 8】



【도 9】

